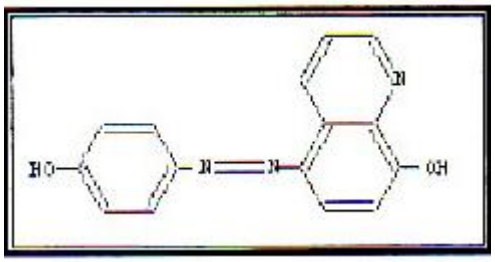
دراسة التوصيلية الكهربائية لبعض الصبغات الأزوية

ميثم حميد مجيد السلطان

كلية التربية – جامعة البصرة

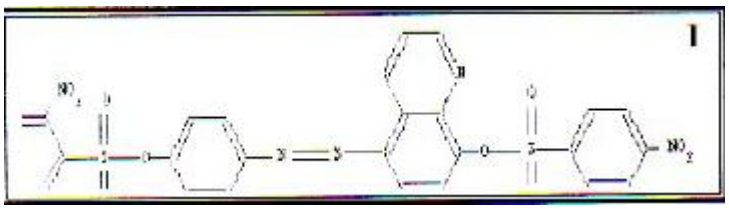
الخلاصة : تم في هذه الدراسة تحضير صبغة أزوية مشتقة من تفاعل –8–هيدروكسي كوينولين –Hydroxy Quinolinوالمركب برا – أمينو فينول Amino Phenol – ذات التركيب :



بعدها تم تحضير مركبين المركب الأول من تفاعل هذه الصبغة مع المركب

4.2 ثنائي نايترو فنيل سلفونايل كلورايد2.4–Di Nitro Phenyl **4.2**

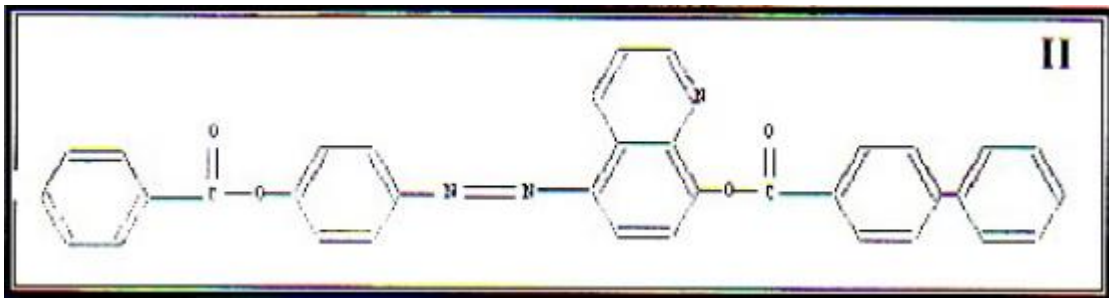
Sulfonyl Chloride، وقد وجد بأن المركب الناتج يمتلك التركيب الكيميائي الأتي:



والمركب الآخر مشتق من تفاعل الصبغة مع المركب بارا – فنيل بنزوايل

كلورايد

p–Phenyl Benzoyl Chloride، وقد وجد بأن المركب الناتج يمتلك التركيب الكيميائي الأتي:



وشخصت المركبات المحضرة بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء Infra–Red وأطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. وتم دراسة توصيلية التيار المستمر للمركبين الأخيرين على شكل أقراص ضمن مدى درجات الحرارة (293–373) كلفن وقد تم التوصل من خلال هذه الدراسة إلى أن الصبغة تعطي أقل قيمة للتوصيل الألكتروني عند 25 اذ بلغت (3.39 ohm.cm (x10), وان المركب (11) يعطي أفضل قيمة للتوصيلية مقارنة مع –1 المركب (1), اذ بلغت قيمة التوصيل الكهربائي عند درجة حرارة 250 –1 1.71.37)1( )ohm (x10 والمركب11( )ohm.cm 107x(للمركب cm). وفيما يلي مخطط سير التفاعلات الكيميائية:

8–Hydroxy Quinolin +p–Amino Phenol ⟶ p–Hydroxy Benzene Azo–8–Quinolinol

1. HCL
2. $NaNO_2$
3. NaOH

p-Hydroxy Benzene Azo-8-Quinolinol 2.4-Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride

2.4-Di Nitro Phenyl Sulfate -4-Phenyl- azo-8-quinolin -2. 4-Di Nitro Phenyl Sulfate.

p-llydroxy Benzene Azo-8-Quinolinol p-Phenyl Benzoyl Chloride

Bi Phenyl Carbonate-4-Phenyl-azo-8-quinolin-Bi Phenyl Carbonate.

Cyclohexane

Dry Pyridine

المقدمة : تعرف صبغات الآزو على أنها مواد عضوية متكونة من مجموعتين عضويتين متجانستين أو غير متجانستين ترتبطان عن طريق تفاعلات الازدواج COUPLING بمجموعة الأزو- AZO GROUP (N=N)لتعطي مركبات ملونة تمتص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية!!

. ولهذه المركبات الأزوية ألوان شديدة واضحة تختلف باختلاف تركيبها مما يجعلها أكثر حساسية تجاه الحوامض والقواعد حيث تظهر بوضوح ألوان خاصة، لذا استعملت كدلائل في الكيمياء التحليلية) ولها أهمية صناعية كبيرة من حيث إمكانية استخدامها في صباغة القطن والأنسجة الصناعية وألياف البولي بروبلين 13 وفي مجال الأدوية تم إثبات إمكانية استخدام هذه المركبات كعقاقير مهمة حيث منها صبغات مثبطة لنمو الجراثيم . وطبقت تفاعلات الاقتران وتكوين صبغات الأزو في التقدير الطيفي للعقاقير الصيدلانية (7).

وأستخدمت مركبات الأزو المشتقة من السلفون أمايد في صناعة العديد من الأدوية المضادة للبكتيريا Anti Bacterial.

ولصبغات الأزو أهمية ككواشف تحليلية في الكيمياء التحليلية لتقدير العناصر طيفيا حيث لها القابلية على تكوين معقدات لأنها تحتوي على مجاميع قادرة على تكوين مخلب Chelate وترتبط بصورة مباشرة بالنظام الرنيني للصبغة Resonance System وان تكوين هذه المعقدات مصحوبة بتغيرات في اللون عند قيمة أس هيدروجيني معين. كما استخدمت بعض أنواع مركبات الأزو كمواد شبه موصلة للكهربائية . أن المركبين 4.2- ثنائي نايترو فنيل 2,4 و Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride-سلفونايل كلورايد بارا - فنيل بنزوايل كلورايد p-Phenyl Benzoyl Chloride يستخدمان بكثرة في تفاعلات حماية الهيدروكسيل، حيث يكون التفاعل ذو حصيلة إنتاجية عالية (10).

وبسبب زيادة النظام المتعاقب في المركبات المحضرة كان الهدف من الدراسة الحالية أستخدام هذه المركبات كمواد موصلة للتيار الكهربائي المستمر.

المواد الكيميائية:

المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث كانت بنقاوة عالية وهي:

المادة	الصيغة العام	الشركة
بارا أمينو فينول	C_6H_7NO	BDH
8-هيدروكسي كوينولين	C_9H_7NO	BDH
حامض الهيدروكلوريك	HCl	BDH

BDH	KBr	بروميد البوتاسيوم
Fluka	$NaNO_2$	نتريت الصوديوم
BDH	$C_7H_3N_2O_5SCl$	4.2 – ثنائي نايترو فنيل سلفونايل كلورايد
BDH	$C_{13}H_9OCl$	بارا– فنيل بنزوايل كلورايد
Merck	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم
BDH	C_6H_6	سايكلوهكسان
Merck	C_5H_5N	بيردين
BDH	C_2H_6O	أيثانول
BDH	C_3H_6O	أسيتون

الأجهزة المستخدمة:

1–سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام جهاز Fouri spectrophotometer rTransform نوع (Shimadzu FTIR– 8400S). التابع إلى الشركة العامة للصناعات البتروكيمياوية – قسم البحث والتطوير .

تحويل الأشعة تحت الحمراء

٢ – سجلت الامتصاصات الطيفية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية بأستخدام جهاز Spectro Photometer UV–1500 التابع إلى جامعة البصرة – كلية التربية – قسم الكيمياء.

3 –قيست درجة الانصهار للصبغات الأزوية المحضرة بأستخدام جهاز Electro Thermal Melting Point 9300.

4–أستخدم ميزان حساس من شركة Sartorius BP 3015.

5-تم قياس التوصيلية باستخدام:

1)الكرابوستات (cryostat) :وهو الجزء الذي يتم فيه وضع العينة للقياس والمراد دراسة خواصها كهربائيا عند درجات حرارية مختلفة، حيث تتألف الكرابوستات من صندوق عازل من البولي ستايرين ويحتوي هذا الصندوق على أنبوبة زجاجية مغلقة من الطرف الأسفل أما الطرف الأعلى فتوجد فتحتان الأولى تربط بها أنبوبة جانبية قصيرة تربط إلى مضخة التفريغ مع جهاز لقياس الضغط الحاصل في الأنبوبة الزجاجية (١٠ نور). أما الفتحة الثانية فيمر خلالها أربعة أسلاك سلكان منهما يستعملان لربط العينة مع دائرة القياس الخارجية، والسلكان الآخران هما عبارة عن مزدوج constantan(من النحاس والكونستانتان)thermocouple(اري حراري يستعمل لقياس درجة الحرارة بالقرب من العينة اذ توجد هناك نقطتا لحام في المزدوج الحراري أحداهما توضع بالقرب من العينة لقياس درجة الحرارة التي يمر بها النموذج بشكل مضبوط والأخرى توضع في وعاء يحتوي على ثلج مجروش. أما الطرفان الآخران للمزدوج الحراري فيربطان الى الفولتيميتر .(voltmeter) ويقاس فرق الجهد المحنث (٧) بين نقطتي اللحام بوحدات الملي فولت ويمكن معرفة درجة الحرارة بمقارنتها مع الجداول. أما فيما يخص عملية التسخين فهنالك ملك تسخين يلف حول الأنبوبة الزجاجية المحتوية على العينة في حين يربط طرف السلك بمجهز الفولتية (power (supply) لغرض التحكم بدرجة الحرارة.

2) دائرة القياس الخارجية: تتألف هذه الدائرة من صندوق يحتوي على مقاومات قياسية (Rs) يربط على التوالي مع العينة (Rx) المراد دراستة خواصها الكهربائية وتحتوي أيضاً على جهاز فولتيميتر automatic)

multimeter). اذ يستعمل لقياس الفولتية (Vs) على طرفي المقومة القيسية لغرض قياس التيار (1) المار بالدائرة وبأستعمال العلاقة (Vs Rs) وباستعمال محولة التيار والتي يمكن خلالها قياس (Rs.Rx) بالتتابع، وتربط الدائرة بدورها إلى مجهز الفولتية، والذي يمكن بوساطته السيطرة على الفولتية المارة عبر الدائرة، ويمكن حساب التوصيلية الكهربائية (1) للعينة عبر الدائرة من خلال استعمال المعادلتين الآتيتين:

$$Rx = (Rs.\ Vx)/Vs \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1$$

$$\sigma = (L/A)\ (1/Rx) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث أن (L/A) يمثل ثابت الخلية (L) سمك العينة و (A) المساحة السطحية للأقطاب، ومن أجل دراسة الخواص الكهربائية للمركبات المحضرة، فقد تم اعدادها على هيئة أقراص مضغوطة، اذ تضغط الأقراص بقوة (10 باسكال) للحصول على عينات بسمك (0.3-01cm). بعدها يتم الحسام سلكين رقيقين على وجهي القرص باستعمال صبغة الفضة (silver paint) بعد تغطية الوجهين بالصبغة.

طرائق العمل :

1- تحضير الصبغةp-Hydroxy Benzene - Azo-8-Quinolinol الطريقة المستخدمة في تحضير هذه الصبغة مشابهة للطريقة الموصوفة من قبل فوكس وتتلخص بالخطوات التالية :

أذيب 0.011 11.09 من البارا أمينو فينول في (2) من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (1) ووضع المحلول في حمام ثلجي دون (5) أضيف اليه محلول يتكون من إذابة 0.011 0.69 من نتريت الصوديوم في (2) من الماء المقطر ثم وضع الناتج في حمام تلجي دون (5) لمدة خمسة دقائق، ثم أضيف اليه محلول من 1 0.01) (1.63) من 8- هيدروكسي كوينولين في (5 (mlمن محلول هيدروكسيد الصوديوم (25%) مع الحفاظ على درجة الحرارة أقل من (5)) خرك المزيج جيداً، ثم ترك ليستقر لمدة ساعة واحدة. رشح الراسب الملون بني اللون، ذو حصيلة - (85) وتم معادلة الصبغة المحضرة بإضافة محلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك.

قيست درجة الانصهار للصبغة الأروية ووجد أنها تساوي (245)

2- -تحضير المركب

Di Nitro Phenyl Sulfate -4-Phenyl- azo-8-quinolin -2, 4-Di-2,4

:Nitro Phenyl Sulfate

تم إضافة 5.32.01 من 4.2 ثنائي نايترو فنيل سلفونايل كلوريد Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride من 2,4 (3.63gm,mol0.01) من p هيدروكسي بنزين - أزو - 8 - كوينولينول في (2.5) سايكلوهكسان و(5ml) من البيردين الجاف. مع التحريك المستمر، وتم تسخين المزيج باستخدام التقطير الأرجاعي (Reflex) لمدة ساعة واحدة. أعيد بلورة الناتج (بني غامق، ذو حصيلة = 70%) بأذابته بالأسيتون، ثم يرشح، ثم أعيد ترسيبه بالماء المقطر بنسبة 6:1

قيست درجة الانصهار للمركب ووجد أنها تساوي ($172C^{o}$).

3-تحضير المركب

Bi Phenyl Carbonate-4-Phenyl-azo-8-quinolin-Bi Phenyl:Carbonate

أضيف (4.32gm,0,02mol) من بارا - فنيل بنزوايل كلورايد من Phenyl Benzoyl Chloride- p-Hydroxy Benzene Azo-8-Quinolinol (2.5ml)سايكلو هكسان و (5) من البيردين الجاف. مع التحريك المستمر، وتم تسخين المزيج بأستخدام التقطير الأرجاعي (Reflex) لمدة ساعة واحدة. أعيد بنورة الناتج بني غامق مائل الى السواد، ذو حصيلة - 90%) بأذابته بالأسيتون، ثم يرشح، ثم أعيد ترسيبه بالماء المقطر بنسبة 6:1.

قيست درجة الانصهار للمركب ووجد أنها تساوي ($214C^{o}$).

٤ -قياس التوصيلية Conductivity Measurement:

تم قياس التوصيلية الكهربائية باستخدام قرص دائري صلب، ذي سمك ومساحة طلاء معلومة باستخدام صبغة الفضة (Silver Paint) وبدرجات حرارية مختلفة؛ إذ تم تسجيل التوصيلية الكهربائية عند كل درجة حرارية، وعند رسم علاقة بيانية بين (ino) مقابل (T/1) فسوف تحصل على خط مستقيم يكون ميله (Slope) مساويا إلى (AE/26) وقطعه الصادي مساويا الى (Ina) اعتمادا على العلاقة أدناه :

$$(DE/SK)\ 6 = 6 \times \exp(2K) \quad \text{.....(3)}$$

O=التوصيلية الكهربائية (التوصيل الكهربائي النوعي). 6- معامل ما قبل الأس. - طاقة التنشيط - ثابت بولتزمان 1- درجة الحرارة المطلقة.

النتائج والمناقشة:

1- -طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء:

(1500سم) فيست أطياف الأشعة تحت الحمراء المركب الأزو المحضر في هذه الدراسة بهيئة أقراص بروميد البوتاسيوم والموضح بالشكل (1)، ويلاحظ من نتائج تشخيص الطيف المبينة بالجدول رقم (1) ظهور حزمة امتصاص عند عائدة إلى الاهتزاز الاتساعي للأصرة (NN) والتي تتميز بها مركبات الأزو؛ كما ظهرت حزمة امتصاص تعود إلى الاهتزاز الأتساعى للأصرة (CN) بحدود (1580-1590) سم"، وظهور حزمة امتصاص ضعيفة الشدة عند (1210) سم تعود إلى الاهتزاز الاتساعي للأصرة (CN) ، كذلك ظهرت حزمة امتصاص قوية الشدة تعود إلى الاهتزاز الاتساعي للأصرة (OH) بحدود (3200-3280) سم.

إضافة إلى ذلك فقد تميز الطيف بأختفاء حزمة الامتصاص العائدة إلى الاهتزاز الاتساعي للأصرة-N) (Hوالتي تظهر على شكل حزمتين بحدود (3300-3160) سم " الموجودة في الأمين الأولى المستخدم في تحضير الصبغة.

كذلك سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبين المشتقين من الصبغة والموضحين بالشكلين (2) (3). وقد تم تحليل الحزم الظاهرة لكل طيف، إذ 1-بلاحظ ظهور حزم أمتصاص جديدة في الموقع (1350) سم و (1180) سم ناتجة عن الأهتزاز الأتساعي للأصرة - SOR)، كذلك ظهور

حزمتي أمتصاص عند (1300) سم و (1560) سم ناتجة عن الاهتزاز الأتساعي للأصرة – (NO)، كما ظهرت حزمة امتصاص عند (1740) سم عائدة إلى الاهتزاز الاتساعي للأصرة (CO) .

الأواصر Bonds	تردد الأتساع (سم$^{-1}$)	تردد الإنحناء(سم$^{-1}$)
O-H	3380-3200	1390
C-H (Ar)	3015	1620
C-O	1280	
C=N	1585	
C-N	1210	
C=C	1460	
N=N	1500	

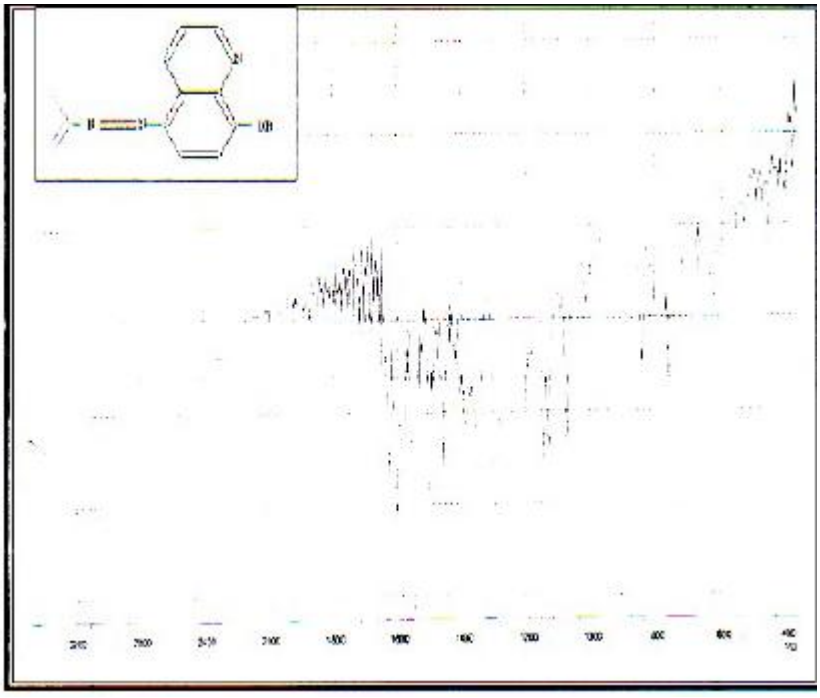
الجدول (1) يمثل مواقع حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء الصبغة الأزو المحضرة

الأواصر Bonds	تردد الأتساع (سم$^{-1}$)	تردد الإنحناء(سم$^{-1}$)
C-H (Ar)	3010	1620
C-O	1280	
C=N	1590	
C-N	1240	
C=C	1480	
N=N	1500	
S-O	1150 , 1180	
N-O	1260 , 1300	

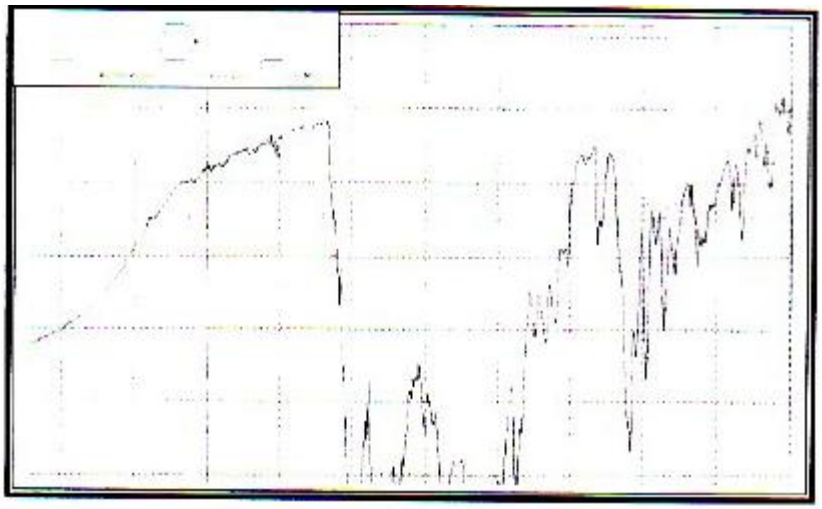
الجدول (2) يمثل مواقع حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب (1)

الأواصر Bonds	تردد الاتساع (سم $^{-1}$)	تردد الإنحناء(سم $^{-1}$)
C-H (Ar)	3015	1620
C-O	1240	
C=N	1585	
C-N	1220	
C=C	1440	
N=N	1500	
C=O	1740	

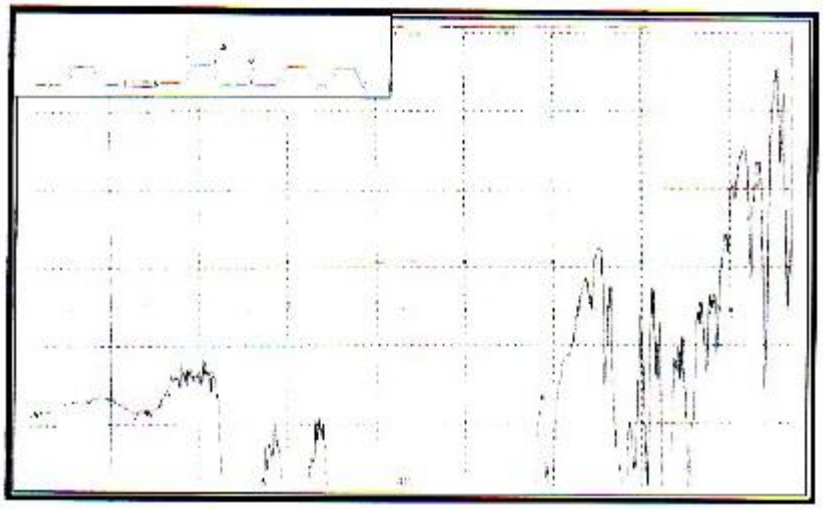
الجدول (3) يمثل مواقع حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركب (11)



الشكل (1) يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء لصبغة الأزو المحضرة



الشكل (2) يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (I) المحضر



الشكل (3) يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (II) المحضر

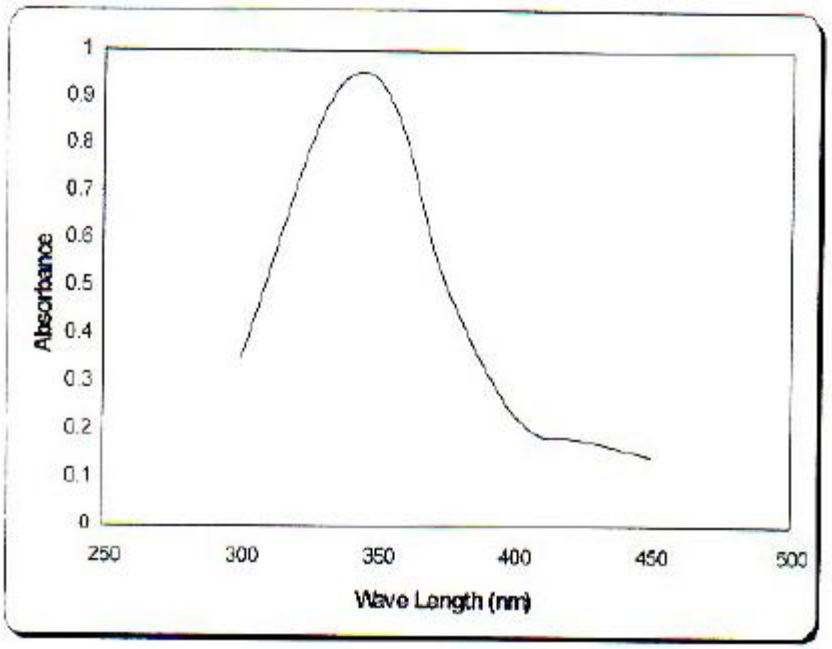
٢ – طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية

تم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية في منيب الأسيتون المركب الأزو المحضر والموضح بالشكل (4) وتميز بظهور قمة امتصاص ذات شدة عالية في الموقع (340) نانوميتر وتعزى إلى الانتقالات الإلكترونية من نوع * للنظام الأروماتي.

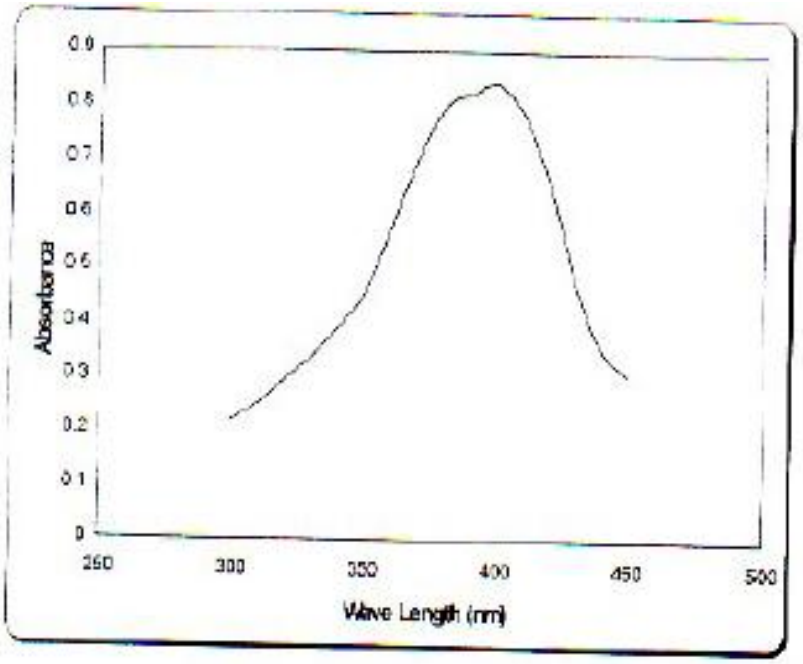
كذلك تم قياس أطياف الأشعة فوق البنفسجية في منيب الأسيتون للمركبين (1)) و (II) المحضرة، وتميز الطيف بظهور قمة أمتصاص عالية الشدة في الموقع (400) نانوميتر والموقع (390) نانوميتر على التوالي. ويعزى سبب الزيادة في الطول الموجي إلى زيادة النظام المتعاقب في الجزيئة المحضرة إذ يلاحظ حدوث إزاحة حمراء في أطياف الأشعة فوق البنفسجية للمركبين (1) و (11).

المركب	أنتقالات *π- ·π للنظام الأروماتي λmax (n i n)
صبغة الآزو	3 ·0
I	4 i0
II	3 i0

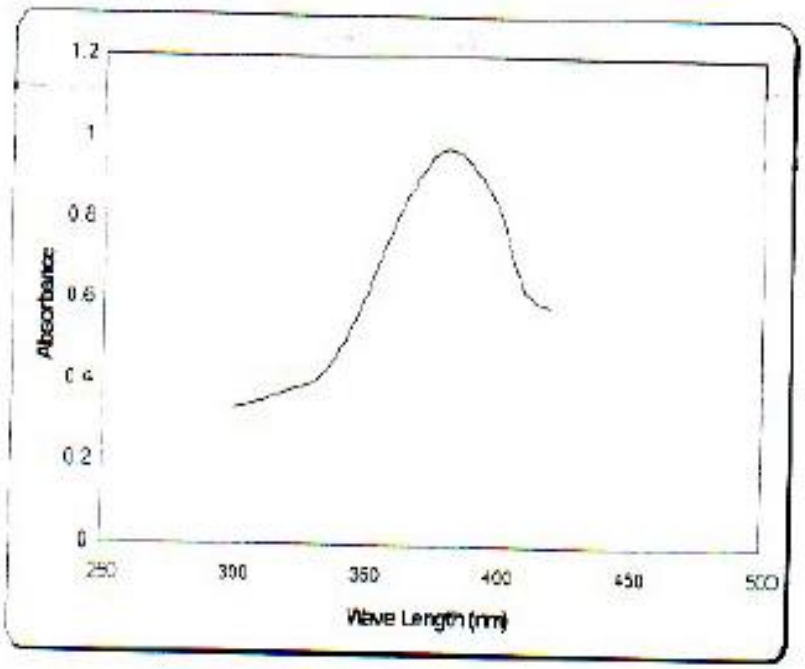
الجدول (1) يوضح الأطوال الموجية لمركب الأزو والمركبات المشتقة منه



الشكل (4) يمثل طيف الأمتصاص للأشعة فوق البنفسجية لصبغة



الشكل (5) يمثل طيف الأمتصاص للأشعة فوق



الشكل (6) يمثل طيف الأمتصاص للأشعة فوق

3 –قياسات التوصيليةConductivity Measurements:

تم دراسة الخواص الكهربائية للمركبات المحضرة على شكل أقراص مضغوطة باستخدام جهاز التوصيل الكهربائي للتيار المستمر. حيث تم دراسة علاقة التوصيلية مع درجة الحرارة ضمن المدى الحراري (293–373) كلفن وكذلك تم حساب طاقة التنشيط Activation Energy لهذه المركبات.

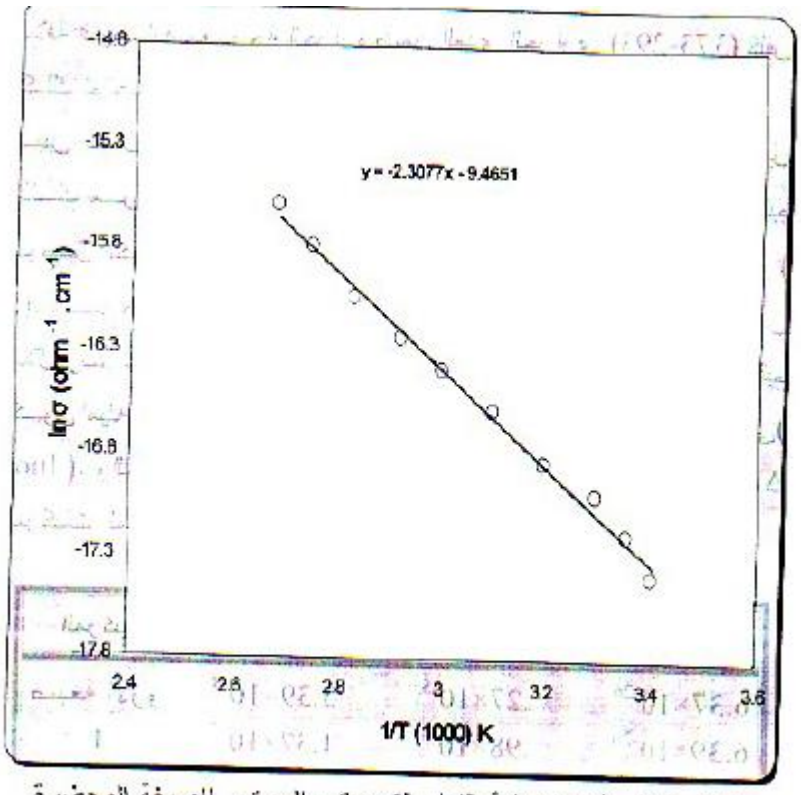
يبين الشكل (7) و (8) أن المركبات المحضرة تمتلك خاصية شبه التوصيل وذلك من خلال زيادة التوصيلية مع درجة الحرارة. كذلك تم حساب قيم التوصيل الكهربائي عند درجة حرارة 250 (0) من خلال العلاقة (1) و (2). وتم حساب قيمة طاقة التنشيط (AF) ومعامل ما قبل الأسن (0) من خلال رسم علاقة بيانية بين (in) مقابل (I/T) ان نحصل على خط مستقيم يكون ميله (Slope) مساويا الى (AE/2K) وقطعه الصادي مساويا الى Ino) والجدول (5) يمثل قيم التوصيلية عند 25 وقيم و AE للمركبات المحضرة.

المركب	r (in 25 °C)	σ_o(ohm^{-1}.cm^{-1})	ΔE(J.K^{-1})
صبغة الآزو	3.39×10^{-8}	$.27\times10^{-5}$	6.37×10^{-20}
I	1.37×10^{-7}	$.98\times10^{-4}$	6.39×10^{-20}
II	1.7×10^{-7}	$.22\times10^{-4}$	6.1×10^{-20}

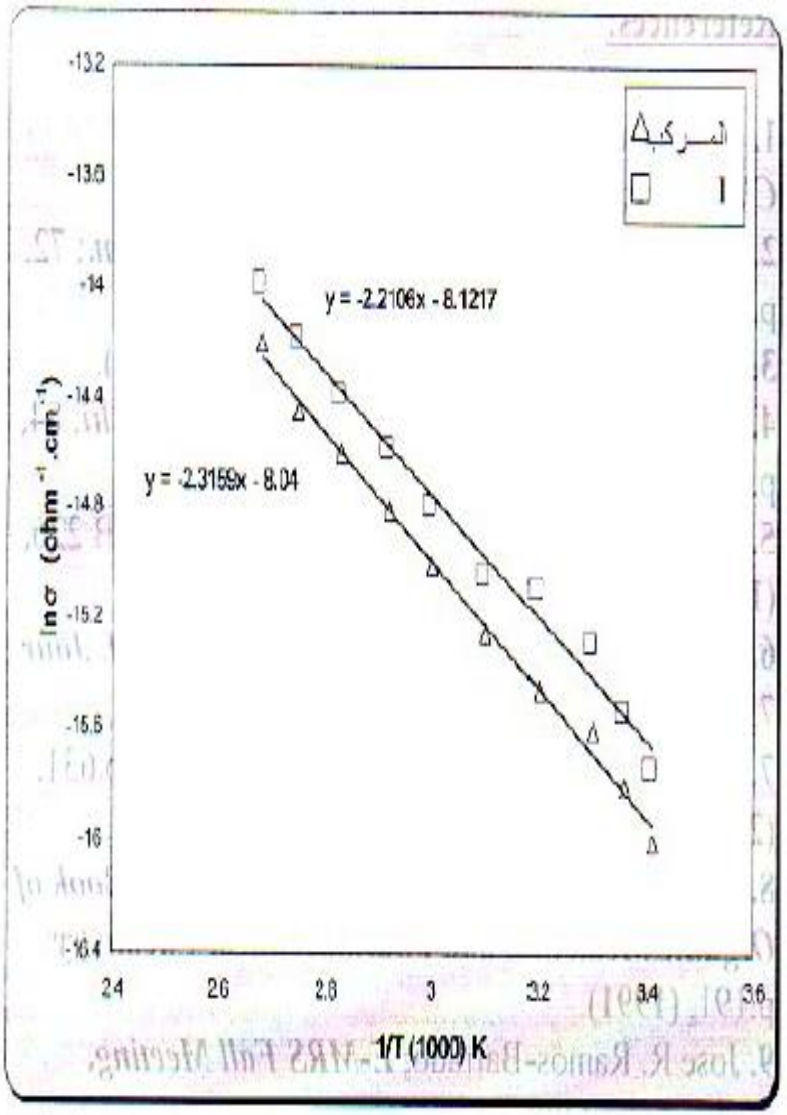
الجدول (5) يمثل قيم . عند 25. وقيم AE. للمركبات المحضرة

يعزى سبب زيادة التوصيلية للمركب (11) إلى زيادة التعاقب الالكتروني في الجزيئة مقارنة مع الصبغة المحضرة. أما المركب (1) وبسبب وجود مجاميع النايترو الساحبة للألكترونات في الموقعين أورتو

و بارا أدى إلى سحب الكثافة الألكترونية مما أدى إلى نقصان في قيمة التوصيل الألكتروني للجزيئة مقارنة مع المركب (11).



الشكل (7) يمثل توصيلية التيار الكهربائي المستمر للصبغة المحضرة



الشكل (8) يمثل توصيلية التيار الكهربائي المستمر للمركبين(I) و(II)

References:

1. Klaus Hunger: Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2000).

2. Yamada H.. Meed T. and Konima; Anal chem.; 72, p.426, (1974).

3. Affini, A.C., Talanta: Appl.: 51, p. 742, (1969).

4. Hamada, Y. and Shiotsw A.; Jacob Uzasshi; 84, p.308, (1967).

5. Lazaris, Y. and Vekeler R.I.; Vopmed Kim: B 226, (1967).

6. Samerr A.R., Fatyhi A. and Kasim M. A.; Ref. Jour.; 7, No.1, p. 14-18, (1996).

7. Maniu B.J.; Pharm Biomed, Anal, 25 (3-4), p.631, (2001).

8. Jaime N.Delgado, William A. Remers; Text Book of Organic Medicinal and Pharmaceutical Chemistry, p.191, (1991).

9. Jose R. Ramos-Barrado; E-MRS Fall Meeting, Symposium, (2004).

10. E. J. Corey; JACS; 1492, (1971).

11. Fox, J.J., J. Chem. Soc. 97, p.1339, (1910).

12. Arthur I. Vogel: PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY: (1974).

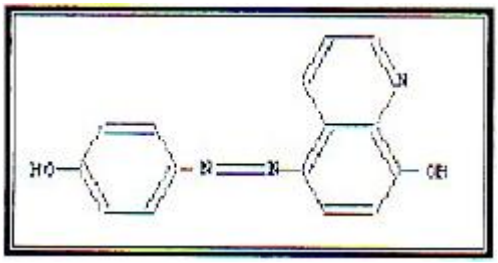
13. M.N. Rudden and Wilson; Elements of Solid State Physics, New York, (1980).

Electrical Conduction Study for some Azo Dyes

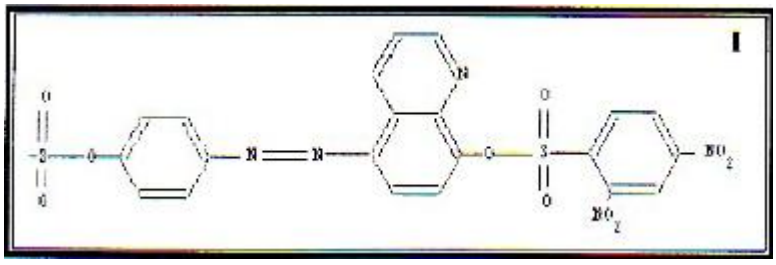
Maitham H. Majeed

Basrah University - Education College

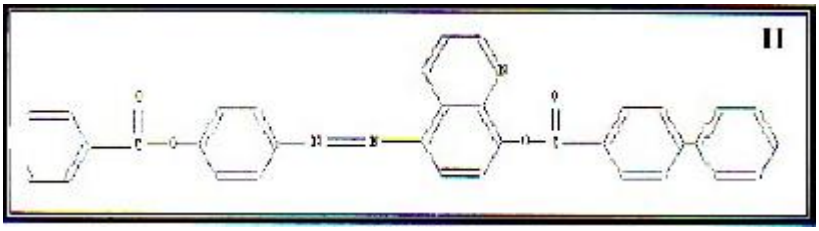
Abstract: In this study, azo dye was prepared, where derived from a reaction 8-Hydroxy Quinolin with p-Amino Phenol. The chemical structure of this dye is:



After that. two compounds were prepared. First compound prepared from a reaction azo dye with 2,4-Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride. The chemical structure of this compound is:



Second compound prepared from a reaction of azo dye with p-Phenyl Benzoyl Chloride, The chemical structure of this compound is:



These compounds are characterized by Infra-Red spectroscopy. Ultra Violet and Visible spectroscopy.

Electrical Conduction of the (I) compound and (II) compound was studied (as disks) at temperature range (293-373) K. The Electrical Conduction value of azo dye at 25 "C is (3.39x10 ohm.cm), while Electrical Conduction values of compound (I) and compound (II) are (1.37x10 ohm.cm) and (1.7x10" ohm.cm[21]) respectively. This is a diagram of the chemical reactions:

8-Hydroxy Quinolin p-Amino Phenel ⟶ p-Hydroxy

Benzene - Azo-8-Quinolinol

p-Hydroxy Benzene Azo-8-Quinolinol 2.4-Di Nitro Phenyl Sulfonyl Chloride

2.4-Di Nitro Phenyl Sulfate -4-Phenyl- azo-8-quinolin -2. 4-Di Nitro Phenyl Sulfate.

Cyclohexane

Dry Pyridine ⟵

p-Hydroxy Benzene Chloride Azo-8-Quinolinol p-Phenyl Benzoyl

Bi Phenyl Carbonate-4-Phenyl-azo-8-quinolin-Bi Phenyl Carbonate.